

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 2 月 15 日 (15.02.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/10920 A1

- | | | |
|---|-----------------------------|---|
| (51) 国際特許分類: | C08F 290/06, 2/00 | 直 (UKENA, Toshinao) [JP/JP]. 光野良直 (KONO, Yoshinao) [JP/JP]; 〒640-8580 和歌山県和歌山市湊 1334 花王株式会社 研究所内 Wakayama (JP). |
| (21) 国際出願番号: | PCT/JP99/04277 | |
| (22) 国際出願日: | 1999 年 8 月 6 日 (06.08.1999) | (74) 代理人: 古谷 馨, 外 (FURUYA, Kaoru et al.); 〒103-0012 東京都中央区日本橋堀留町 1-8-11 日本橋 TMビル Tokyo (JP). |
| (25) 国際出願の言語: | 日本語 | |
| (26) 国際公開の言語: | 日本語 | (81) 指定国 (国内): CN, JP, US. |
| (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 花王株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒103-0025 東京都中央区日本橋茅場町一丁目 14 番 10 号 Tokyo (JP). | | (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). |
| (72) 発明者; および | | 添付公開書類: |
| (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 柴田賢吾 (SHI-BATA, Kengo) [JP/JP]. 美納晴也 (MINOU, Haruya) [JP/JP]. 佐藤治之 (SATO, Haruyuki) [JP/JP]. 浮穴俊 | | — 国際調査報告書 |

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。



WO 01/10920 A1

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING (METH)ACRYLIC ACID POLYMER

(54) 発明の名称: (メタ) アクリル酸系重合体の製造方法

(57) Abstract: A process for producing a (meth)acrylic acid polymer suitable for use as a cement dispersant of stable quality. The process comprises: a step (1) in which (meth)acrylic acid and a polyalkylene glycol monoalkyl ether are subjected to esterification in a molar ratio of 5/1 to 50/1 in the presence of an acid catalyst and a polymerization inhibitor, the acid catalyst is subsequently deactivated with an alkali, and unreacted (meth)acrylic acid is then distilled off to obtain an esterification product containing a (meth)acrylic ester and the residual unreacted (meth)acrylic acid; and a step (2) in which the (meth)acrylic-ester and the residual unreacted (meth)acrylic acid in the esterification product are copolymerized in the pH range of 1.5 to 3.5.

[続葉有]



(57) 要約:

本発明は、品質の安定したセメント用分散剤として好適な（メタ）アクリル酸系重合体を製造する。即ち、本発明は、（メタ）アクリル酸とポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルをモル比 5 : 1 ~ 50 : 1 の範囲で添加し、酸触媒及び重合禁止剤の存在下でエステル化反応させたのち、アルカリ剤で酸触媒を失活させ、次いで未反応の（メタ）アクリル酸の留去処理をして、（メタ）アクリル酸エステル及び未反応の（メタ）アクリル酸残留物を含むエステル化反応物を得る工程 1 と、工程 1 で得られたエステル化物を pH を 1.5 ~ 3.5 の範囲で、（メタ）アクリル酸エステルと未反応の（メタ）アクリル酸残留物を共重合させる工程 2 とを具備する（メタ）アクリル酸系重合体の製造方法を、提供する。

明細書

(メタ) アクリル酸系重合体の製造方法

技術分野

本発明は、セメントペースト、モルタル、コンクリート等の水硬性組成物において、セメント粒子の分散性を向上させるセメント用分散剤として有用な(メタ)アクリル酸系重合体の製造方法に関する。

背景技術

ポリカルボン酸系重合体はセメント用分散剤として有用であり、それに関する種々の技術が提案されている。このようなセメント用分散剤として、特公昭59-18338号公報には、ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系単量体及び(メタ)アクリル酸系単量体、さらにこれらの単量体と共重合可能な単量体を特定の比率で反応させることによって製造された共重合体を含むものが開示され、特開平5-238795号公報には、不飽和結合を有するポリアルキレングリコールジエステル系単量体と解離基を有する単量体を重合して得られる共重合体を含むものが開示され、特開平8-12396号公報には、不飽和結合を有するポリアルキレングリコールエステル単量体と特定の単量体との共重合体を含むものが開示されている。しかし、これらの従来技術においては、具体的な重合条件については記載されておらず、例えば、特開平8-12396号公報第4欄においては、本発明における重合体は公知の方法で製造することができる、と記載されている。

発明の開示

本発明は、重合条件を具体的に設定することにより、セメント用分散剤として好適な(メタ)アクリル酸系重合体を、安定した品質で得ることができる(メタ)アクリル酸系重合体の製造方法を提供することを目的とするものである。

本発明者らは、酸触媒及び重合禁止剤を含有するエステル化反応物にアルカリ剤を添加して酸触媒を失活させ、さらに特定範囲のpHで重合反応をさせることにより、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成したものである。

本発明は、(メタ)アクリル酸とポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルをモル比3:1~50:1の範囲で添加し、酸触媒及び重合禁止剤の存在下でエステル化反応させたのち、アルカリ剤で酸触媒を失活させ、(メタ)アクリル酸エステル及び(メタ)アクリル酸残留物を含むエステル化反応物を得る工程1と、pH1.5~3.5の範囲で、(メタ)アクリル酸エステルと(メタ)アクリル酸とを共重合させる工程2とを含む(メタ)アクリル酸系重合体の製造方法である。これらの単量体と共重合し得る単量体も含んでよい。

工程2の単量体は、工程1の反応物、残留物、新たに添加した単量体を含んでよい。工程2の単量体の(メタ)アクリル酸エステルは工程1の反応物を含む。更に新たに添加した単量体を含んでよい。(メタ)アクリル酸は、工程1の残留物及び、更に新たに添加した単量体を含んでよい。

工程1の反応物をそのまま重合してもよいし、(メタ)アクリル酸を留去して重合してもよい。単量体を添加して重合してもよい。これらを組み合わせて重合してもよい。pH1.5~3.5の範囲で重合する。酸を加えないで重合してもよい。

工程1で未反応の(メタ)アクリル酸を全部又は一部留去すること及び／又は工程2で(メタ)アクリル酸エステル及び／又は(メタ)アクリル酸と共重合可

能な単量体を添加することによって所望の単量体比を有する共重合体を得ることができる。即ち、重合体の単量体は工程 1 の反応物や工程 2 で添加した単量体を含む。

工程 2 においてエステル化反応物に酸を加え pH 1.5 ~ 3.5 の範囲に調製してもよい。

工程 2 において添加する(メタ)アクリル酸エステルと共重合可能な単量体が、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチルまたはメトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートであることが好ましい。

なお、本発明における「(メタ)アクリル酸」は、アクリル酸とメタクリル酸の両方を意味するものである。

発明を実施するための形態

工程 1 においては、まず、(メタ)アクリル酸とポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルを、酸触媒及び重合禁止剤の存在下でエステル化反応させる。

エステル化反応で用いる(メタ)アクリル酸としては特に限定されるものではなく、市販されている予め重合禁止剤を含むもの等を用いることができる。

エステル化反応で用いるポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルとしては、ポリアルキレン部分が、エチレンオキシド単独の付加物又はエチレンオキシドとプロピレンオキシドの混合付加物等のアルキレンオキシド付加物からなるものを挙げることができ、アルキレンオキシドの総付加モル数は 1 ~ 300 のものが好ましい。また、モノアルキルエーテル部分を構成するアルキル基としては、炭素数 1 ~ 3 のものが好ましく、一種又はアルキレンオキシドの付加モル数及び/又はアルキル基の炭素数の異なる二種以上のポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルの混合物を用いることができる。

(メタ) アクリル酸とポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルの反応系における配合比率は、エステル化反応速度をより高めるため、モル比で3 : 1 ~ 50 : 1 の範囲であり、好ましくは10 : 1 ~ 40 : 1 の範囲である。

エステル化反応で用いる酸触媒としては、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸等のスルホン酸類、硫酸、リン酸等の鉱酸類等を挙げることができる。

酸触媒の使用量は、ポリアルキレングリコールモノアルキルエーテル100重量部に対して0.1 ~ 10重量部が好ましい。0.1重量部以上であると反応速度を適度に保つことができ、10重量部以下であると経済的であり、ポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルのアルキレンオキシド鎖を開裂させることなく、円滑に反応を進行させることができるため好ましい。

エステル化反応で用いる重合禁止剤としては、ハイドロキノン、ベンゾキノン、メトキノン、BHT等から選ばれる1種以上のものの任意比率の組み合わせを挙げることができる。また、反応系に酸素を含む気体を通気することにより、さらに重合禁止効果を高めることができる。

重合禁止剤の使用量は、ポリアルキレングリコールモノアルキルエーテル100重量部に対して0.001 ~ 1重量部が好ましい。

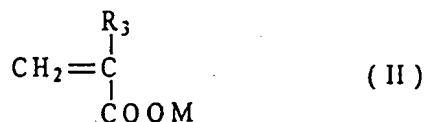
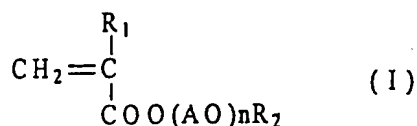
エステル化反応における反応温度は、80 ~ 130℃が好ましい。80℃以上であると適度な反応速度を保つことができ、130℃以下であるとポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルの品質の劣化を防止でき、反応系の粘度を適度に保つことができるため好ましい。

エステル化反応における反応系の圧力は特に限定されるものではないが、反応により生成した水を系外に留去する観点から減圧であることが好ましい。

工程1においては、エステル化反応後、アルカリ剤を添加して酸触媒を失活さ

せる。このアルカリ剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属水酸化物を挙げることができる。アルカリ剤の使用量は、使用した酸触媒に対して0.9～1.5当量倍が好ましく、1.0～1.3当量倍が特に好ましい。

工程1においては、酸触媒を失活させたのち、未反応の（メタ）アクリル酸を留去して、下記の一般式（I）で表される（メタ）アクリル酸エステルを主として含み、それとともに下記の一般式（II）で表される（メタ）アクリル酸残留物を含むエステル化反応物を得る。



[式中、 R_1 は水素原子又はメチル基を示し、 R_2 は炭素数1～3のアルキル基を示し、 AO は炭素数2～3のオキシアルキレン基を示し、 n は1～300の数を示し； R_3 は水素原子又はメチル基を示し、 M は水素原子、アルカリ金属原子又はアルカリ土類金属原子等を示す]。

工程1のエステル化反応においては、反応を円滑に進行させるために大過剰量の（メタ）アクリル酸を用いる。従って、工程2における所望量の（メタ）アクリル酸よりも過剰量の（メタ）アクリル酸が存在する場合には、工程1において、未反応の（メタ）アクリル酸を留去するものである。この未反応の（メタ）アクリル酸の留去の程度は、次の工程2における（メタ）アクリル酸エステルと（メタ）アクリル酸との共重合モル比により、適宜設定する。

未反応の（メタ）アクリル酸を留去する方法としては、真空蒸留法、水蒸気蒸

留法又は常圧でキャリアガスとともに留去させる方法等を適用することができる。

工程 2 においては、工程 1 で得られたエステル化反応物中に含まれる上記した (メタ) アクリル酸エステルと (メタ) アクリル酸残留物とを、pH 1.5 ~ 3.5 の範囲で共重合反応させる。

共重合反応においては、さらに一般式 (I) で表される (メタ) アクリル酸エステル及び/又は (メタ) アクリル酸と共重合可能な単量体を添加することができる。この単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸及びこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩又はアミン塩等の (メタ) アクリル酸系単量体；無水マレイン酸、マレイン酸、無水イタコン酸、イタコン酸、無水シトラコン酸、シトラコン酸、フマル酸及びこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩又はアミン塩等の不飽和ジカルボン酸系単量体；(メタ) アクリル酸アルキルエステル、(メタ) アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、メトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレンポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、スチレン、(メタ) アクリアミド、アクリロニトリル、スチレンスルホン酸及びその塩、スルホアルキル (メタ) アクリレート及びその塩、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸及びその塩等を挙げることができる。

工程 2 において添加するには、(メタ) アクリル酸エステルと共重合可能な単量体が、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸メチルまたはメトキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレートであることが好ましい。

このような (メタ) アクリル酸エステルと共重合可能な単量体の使用量は、一般式 (I) で表される (メタ) アクリル酸エステル 100 重量部に対して 0.3 ~ 170 重量部が好ましく、0.3 ~ 100 重量部が特に好ましい。

反応系の pH は 1.5 ～ 3.5 の範囲であるが、pH 2.0 ～ 3.0 が好ましい。pH が 1.5 以上である重合反応時における（メタ）アクリル酸エステルの加水分解反応が生じることを抑制することができる。pH が 3.5 以下であると共重合速度を高く保つことができるとともに、共重合体中の各単量体の組織を適切に制御することができ、これらの結果として、安定した品質のセメント用分散剤として有用な（メタ）アクリル酸系重合体を得ることができる。なお、工程 2 における pH は、重合反応系混合物の 5 重量%水溶液の pH である。

エステル化反応物の pH が 1.5 ～ 3.5 の範囲外の場合又は範囲内でも、所望により、pH 調整のため酸又は塩基を添加するのが好ましい。

pH の調整に用いる酸としては、リン酸、硫酸、硝酸、アルキルリン酸、アルキル硫酸、アルキルスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸等を挙げることができる。これらの中でも、pH 緩衝作用があり、pH の所定範囲への調整が容易で、重合反応系の泡立ちを抑制できるため、リン酸が好ましい。塩基としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。

工程 2 においては、重合反応系の粘度を低下させるため、溶媒の存在下で反応を行うことができる。この溶媒としては、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等の低級アルコール；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；シクロヘキサン等の脂環式炭化水素；n-ヘキサン等の脂肪族炭化水素；酢酸エチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類等を挙げることができる。これらの中でも、取り扱いが容易で、留去も容易であることから、水、低級アルコールが好ましい。

工程 2 においては、重合開始剤を添加することができる。重合開始剤としては、有機過酸化物、無機過酸化物、ニトリル系化合物、アゾ系化合物、ジアゾ系化合物、スルフィン酸系化合物等を挙げることができる。重合開始剤の添加量は、一

般式 (I)、一般式 (II) 及び他の単量体の合計に対して 1 ~ 50 モル倍が好ましい。

工程 2 においては、連鎖移動剤を添加することができる。連鎖移動剤としては、低級アルカリメルカプタン、低級メルカプト脂肪酸、チオグリセリン、チオリンゴ酸、2-メルカプトエタノール等を挙げることができる。特に水を溶媒として用いる場合には、これらの連鎖移動剤を添加することで、分子量調整をより安定に行うことができる。

工程 2 における共重合反応の反応温度は、0 ~ 120℃が好ましい。

上記した工程 1 及び工程 2 の処理を経て得られた (メタ) アクリル酸系重合体は、必要に応じて、さらに脱臭処理をすることができる。特に連鎖移動剤としてメルカプトエタノール等のチオールを用いた場合には、不快臭が重合体中に残存するため、脱臭処理をすることが望ましい。

連鎖移動剤としてチオールを用いた場合の脱臭処理法としては、酸化剤によりチオールをジスルフィドにする方法を挙げることができる。この方法で用いる酸化剤としては、過酸化水素、空気、酸素等を挙げることができるが、酸化による脱臭効果が高い点から過酸化水素が好ましい。過酸化水素の添加量は、重合体に対して 100 ~ 2000 ppm が好ましく、100 ~ 1000 ppm が特に好ましい。100 ppm 以上であると充分な脱臭処理をすることができ、2000 ppm 以下であると過剰の過酸化水素が残存し、それが重合開始剤として作用して重合を進行させたり、過酸化水素が分解して酸素を発生させたり、金属容器中における重合体溶液のゲル化等の問題が生じない。脱臭温度は 70 ~ 100℃が好ましく、80 ~ 90℃が特に好ましい。70℃以上であると脱臭効果が高まり、100℃以下であると重合物の熱分解による副生物の生成を防止できる。

本発明の製造方法により得られる (メタ) アクリル酸系重合体は、酸のままで

もセメント用分散剤として適用することができるが、酸によるエステルの加水分解を抑制する観点から、アルカリによる中和によって塩の形にすることが好ましい。このアルカリとしては、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物、アンモニウム、アルキルアンモニウム、アルカノールアミン、N-アルキル置換ポリアミン、エチレンジアミン、ポリエチレンポリアミン等を挙げるができる。

(メタ) アクリル酸系重合体をセメント用分散剤として使用する場合は、中和により pH を 5～7 にすることが好ましい。

本発明の製造方法により得られる(メタ)アクリル酸系重合体の重量平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法。溶離液: 0.2Mリン酸バッファー/アセトニトリル=7/3。ポリエチレンオキシド換算)は、セメント用分散剤として十分な分散性を得るため、10,000～200,000が好ましく、20,000～100,000が特に好ましい。

本発明の製造方法により得られる(メタ)アクリル酸系重合体は、ポルトランドセメント、アルミナセメント、各種混合セメント等の水硬セメント、石膏等のセメント以外の水硬材料等の分散剤として用いることができる。

産業上の利用可能性

本発明の製造方法によれば、品質が安定した、しかも高いセメント分散性を有する、セメント用分散剤として好適な(メタ)アクリル酸系重合体を得ることができる。

実施例

以下の例において「%」は「重量%」を表す。

実施例 1

(工程 1)

80℃で溶融したエチレンオキシド付加モル数120のポリエチレングリコールモノメチルエーテル(重量平均分子量5344)1000重量部を、温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び冷却凝縮器を備えたガラス製反応容器に仕込んだ。次に、ハイドロキノン3重量部、p-トルエンスルホン酸32重量部を投入した。ここでポリエチレングリコールモノメチルエーテルとメタクリル酸の合計重量1kg当たり6ml/minとなる流量で空気を反応液中に導入し、さらに反応容器の気相部に12ml/minの流量で窒素を導入しながら、メタクリル酸483重量部(ポリエチレングリコールモノメチルエーテルに対して30モル倍となる量)を投入し、加熱及び反応容器内の減圧を開始した。圧力は26.7kPaに制御し、反応液温度が105℃に到達した時点を反応開始時刻とし、引き続き加熱して反応液温度を110℃に維持して反応水とメタクリル酸を留出させながら反応を行った。圧力は、反応開始1時間後に12~13.3kPaに減圧したのち、そのまま維持した。反応開始から6時間後に圧力を常圧に戻し、p-トルエンスルホン酸に対して1.05倍当量の48%水酸化ナトリウム水溶液を添加して中和し、反応を終了させた。

反応終了後、反応液温度を130℃以下に維持し、真空蒸留法により、未反応のメタクリル酸を回収し、エステル化反応物(A)-1を得た。この(A)-1はメタクリル酸エステル濃度91.2%、未反応ポリエチレングリコールモノメチルエーテル濃度2.8%、重合禁止剤濃度0.3%、触媒塩(p-トルエンスルホン酸ナトリウム)濃度3.4%、メタクリル酸濃度2.3%であった。

(工程 2)

冷却凝縮器を還流冷却器に代えた工程1と同様のガラス製反応容器に水485重量部を仕込み、攪拌しながら反応容器の気相部を窒素置換し、窒素雰囲気下で

80℃まで昇温した。次に、エステル化反応物 (A) - 1 を 600 重量部、メタクリル酸 21 重量部、ディクエスト (ホスホン酸系キレート剤; 日本モンサント社製) 0.7 重量部、85%リン酸 5 重量部及び水 400 重量部を混合溶解した液と、2-メルカプトエタノール 3 重量部、15%過硫酸アンモニウム水溶液 39 重量部の 3 液を同時に滴下し、3 液とも 90 分かけて滴下を終了させた。次に、15%過硫酸アンモニウム水溶液 15 重量部を 30 分かけて滴下し、1 時間程度 80℃で熟成させた。重合反応中、滴下及び熟成時の pH は 2.5 であった。さらに、48%水酸化ナトリウム水溶液 30 重量部を加えて中和したのち、35%過酸化水素 0.7 重量部を滴下し、1 時間 90℃で熟成させて、(メタ) アクリル酸系重合体を得た。この (メタ) アクリル酸系重合体の粘度を測定 (東京計器製造所社製 B 型粘度計, ローター No. 2, 30 rpm) したところ、42.0 mPa·s であった。

このようにして得られた (メタ) アクリル酸系重合体を用い、セメント分散剤としての評価試験を下記の方法により行った。結果を表 1 に示す。

(ペーストフロー値の測定)

普通ポルトランドセメント 700 g 及び水 210 g に、(メタ) アクリル酸系重合体の 40% 水溶液 0.9 g を添加し、モルタルミキサー (三英製作所製) にて 63 rpm で 1 分間混合し、さらに 126 rpm で 2 分間混合した。混合終了後、平面上に下部開口部を押しつけた状態のペーストフロー測定用コーン (上部直径 76 mm、下部直径 86 mm、高さ 40 mm) の上部開口部から前記混合物を流し込み、測定用コーンを平面に垂直方向に引き上げて取り外した後の平面上に円形に広がったセメントペーストの直径を 2 点において測定し、その平均値をもってペーストフロー値 (mm) とした。このペーストフロー値が 240~260 であると、分散性が優れていることを示している。

実施例 2

実施例 1 の工程 2 において、リン酸 5 重量部に代えて硫酸 5 重量部を用いた場合は実施例 1 と同様にして、(メタ) アクリル酸系重合体を得た。なお、工程 2 における重合反応中の pH は 2.2 ~ 2.8 であった。得られた (メタ) アクリル酸系重合体の粘度は 450 mPa·s であった。この (メタ) アクリル酸系重合体について、実施例 1 と同様の方法によりペーストフロー値を求めた。結果を表 1 に示す。

実施例 3

実施例 1 の工程 2 において、工程 1 と同様のガラス製反応容器に水 485 重量部を仕込み、攪拌しながら反応容器の気相部を窒素置換し、窒素雰囲気下で 80℃まで昇温した。次に、エステル化反応物 (A) - 1 を 269 重量部、メタクリル酸 76 重量部、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート (新中村化学社製、エチレンオキシド平均付加モル数 9) 118 重量部、85%リン酸 2 重量部及び水 200 重量部を混合溶解した液と 2-メルカプトエタノール 3 重量部と 15%過硫酸アンモニウム水溶液 19 重量部の 3 液を同時に滴下し、3 液とも 90 分かけて滴下を終了させた。次に 15%過硫酸アンモニウム水溶液 9 重量部を 30 分かけて滴下し、1 時間 80℃で熟成させた。重合反応中の pH は 2.6 であった。更に、48%水酸化ナトリウム水溶液 34 重量部を加えて中和した後、35%過酸化水素 0.7 重量部を滴下し、1 時間 90℃で熟成させて (メタ) アクリル酸系重合体を得た。この (メタ) アクリル酸系重合体の粘度は 380 mPa·s であった。この (メタ) アクリル酸系重合体について、実施例 1 と同様の方法によりペーストフロー値を求めた。結果を表 1 に示す。

実施例 4

実施例 1 の工程 2 において、工程 1 と同様のガラス製反応容器に水 485 重量

部を仕込み、攪拌しながら反応容器の気相部を窒素置換し、窒素雰囲気下で80℃まで昇温した。次に、エステル化反応物(A)-1を600重量部、メタクリル酸3.6重量部、アクリル酸メチル61重量部、85%リン酸2.5重量部及び水400重量部を混合溶解した液と2-メルカプトエタノール3重量部と15%過硫酸アンモニウム水溶液46重量部の3液を同時に滴下し、3液とも90分かけて滴下を終了させた。次に15%過硫酸アンモニウム水溶液15重量部を30分かけて滴下し、1時間程度80℃で熟成させた。重合反応中のpHは3.0であった。更に、48%水酸化ナトリウム水溶液15重量部を加えて中和し、(メタ)アクリル酸系重合体を得た。この(メタ)アクリル酸系重合体の粘度は450 mPa·sであった。この(メタ)アクリル酸系重合体について、実施例1と同様の方法によりペーストフロー値を求めた。結果を表1に示す。

実施例5

(工程1)

実施例1の工程1において、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(エチレンオキシド平均付加モル数200, 重量平均分子量8864)1000重量部とメタクリル酸291重量部とを用いたほかは実施例1と同様にして、エステル化反応物(A)-2を得た。この(A)-2は、メタクリル酸エステル濃度90.5%、未反応ポリエチレングリコールモノメチルエーテル2.7%、重合禁止剤濃度0.3%、触媒塩(ポートルエンズルホン酸ナトリウム)濃度3.0%、メタクリル酸濃度3.5%であった。

(工程2)

エステル化反応物(A)-2を用い、実施例1の工程2においてメタクリル酸21重量部を添加しなかったほかは実施例1と同様にして、(メタ)アクリル酸系重合体を得た。なお、工程2における重合反応中のpHは3.1であった。得

られた（メタ）アクリル酸系重合体の粘度は455 mPa·sであった。この（メタ）アクリル酸系重合体について、実施例1と同様の方法によりペーストフロー値を求めた。結果を表1に示す。

実施例6

（工程1）

実施例1の工程1において、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル（エチレンオキシド平均付加モル数9、重量平均分子量429）1000重量部、メタクリル酸1200重量部とp-トルエンスルホン酸40重量部とを用いた他は実施例1と同様にして、エステル化反応物（A）-3を得た。この（A）-3は、メタクリル酸エステル濃度91.5%、未反応ポリエチレングリコールモノメチルエーテル濃度2.4%、重合禁止剤濃度0.2%、触媒塩（p-トルエンスルホン酸ナトリウム）濃度3.4%、メタクリル酸濃度2.5%であった。

（工程2）

工程1と同様のガラス製反応容器に水546重量部を仕込み、攪拌しながら反応容器の気相部を窒素置換し、窒素雰囲気下で80℃まで昇温した。次に、エステル化反応物（A）-3を585重量部、メタクリル酸158重量部及び水550重量部を混合した液と2-メルカプトエタノール4重量部と15%過硫酸アンモニウム水溶液19重量部の3液を同時に滴下し、3液とも90分かけて滴下を終了させた。次に15%過硫酸アンモニウム水溶液5重量部を30分かけて滴下し、1時間80℃で熟成させた。重合反応中のpHは2.8であった。更に、48%水酸化ナトリウム水溶液116重量部を加えて中和し、（メタ）アクリル酸系重合体を得た。この（メタ）アクリル酸系重合体の粘度は320 mPa·sであった。この（メタ）アクリル酸系重合体について、実施例1と同様の方法によりペーストフロー値を求めた。結果を表1に示す。

比較例 1

実施例 1 の工程 2 において、85%リン酸 5 重量部の代わりに 48%水酸化ナトリウム 16 重量部を用いた他は、実施例 1 と同様にして（メタ）アクリル酸系重合体を得た。尚、工程 2 における重合反応中の pH は 4.4 であった。得られた（メタ）アクリル酸系重合体の粘度は 480 mPa·s であった。この（メタ）アクリル酸系重合体について、実施例 1 と同様の方法によりペーストフロー値を求めた。結果を表 1 に示す。

比較例 2

実施例 5 の工程 2 において、リン酸 5 重量部を用いなかったほかは実施例 5 と同様にして、（メタ）アクリル酸系重合体を得た。なお、工程 2 における重合反応中の pH は 4.1 であった。得られた（メタ）アクリル酸系重合体の粘度は 500 mPa·s であった。この（メタ）アクリル酸系重合体について、実施例 1 と同様の方法によりペーストフロー値を求めた。結果を表 1 に示す。

表1

	実 施 例						比 較 例	
	1	2	3	4	5	6	1	2
エステル化反応物 *1	(A)-1 600	(A)-1 600	(A)-1 269	(A)-1 600	(A)-2 600	(A)-3 585	(A)-1 600	(A)-2 600
単量体の 種類 *1	メタクリル酸 外キシポリエチレングリコ ルモノメタクリレート	21	76	3.6		158	21	
	アクリル酸メチル			61				
pH 調整剤 *1	85%リン酸 硫酸	5	2	2.5	5			
	48%水酸化ナトリウム						16	
重合反応中のpH	2.5	2.2-2.8	2.6	3.0	3.1	2.8	4.4	4.1
重合体の粘度(mPa・s)	420	450	380	450	455	320	480	500
ペーストフロー値(mm)	250	248	245	243	240	245	175	188

*1: 重量部を示す。

実施例 1 ～ 5 の製造方法により得られた（メタ）アクリル酸系重合体は、いずれもペーストフロー値が高く、その結果、高品質のセメント用分散剤が提供できることが確認された。

これに対して、比較例 1、2 の製造方法により得られた（メタ）アクリル酸系重合体は、工程 2 における重合反応系の pH が本発明で規定する範囲外であるため、ペーストフロー値が大きく劣っていた。よって、本発明の製造方法を適用しない場合は、ペーストフロー値の低い（メタ）アクリル酸系重合体を得られ、高品質のセメント用分散剤を提供できないことが確認された。

請求の範囲

- 1、 (メタ) アクリル酸とポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルをモル比 3 : 1 ~ 50 : 1 の範囲で添加し、酸触媒及び重合禁止剤の存在下でエステル化反応させたのち、アルカリ剤で酸触媒を失活させ、(メタ) アクリル酸エステル及び(メタ) アクリル酸残留物を含むエステル化反応物を得る工程 1 と、
pH 1.5 ~ 3.5 の範囲で、(メタ) アクリル酸エステルと(メタ) アクリル酸とを共重合させる工程 2 とを含む(メタ) アクリル酸系重合体の製造方法。
- 2、 工程 1 で未反応の(メタ) アクリル酸を留去すること及び／又は工程 2 で(メタ) アクリル酸エステル及び／又は(メタ) アクリル酸と共重合可能な単量体を添加することによって所望の単量体比を有する共重合体を得る請求項 1 記載の製造方法。
- 3、 工程 2 においてエステル化反応物に酸を加え pH 1.5 ~ 3.5 の範囲に調製する請求項 1 又は 2 記載の製造方法。
- 4、 酸がリン酸である請求項 3 記載の製造方法。
- 5、 工程 2 において添加する(メタ) アクリル酸エステル及び／又は(メタ) アクリル酸と共重合可能な単量体が、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸メチルまたはメトキシポリエチレングリコールモノ(メタ) アクリレートである請求項 2 ~ 4 の何れかに記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04277

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁶ C08F290/06, C08F2/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁶ C08F290/06, C08F2/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1999 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 53-126093, A (Japan Exlan Co., Ltd.), 02 November, 1978 (02.11.78), Claims; page 5, upper right column, line 16 to lower left column, line 1; page 6, lower right column, line 12 to page 7, upper left column, line 15 & US, 4200563, A	1-5
Y	JP, 36-20385, B1 (Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft Volmalls Meister Lucius und Bruning), 25 October, 1961 (25.10.61), Claims; page 1, right column, lines 6 to 18; page 2, right column, line 40 to page 3, left column, line 8 (Family: none)	1-5
A	JP, 50-92985, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 24 July, 1975 (24.07.75), Claims; page 2, lower right column, line 11 to page 3, upper left column, line 23; page 3, lower right column, line 7 to page 4, lower left column, line 1 (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family</p>
---	--

Date of the actual completion of the international search
02 November, 1999 (02.11.99)

Date of mailing of the international search report
16 November, 1999 (16.11.99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04277

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 48-42473, B1 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 12 December, 1973 (12.12.73), Claims; page 3, right column, lines 3 to 16	1-5
Y	WO, 96/10594, A (Zeon Rize Co., Ltd. et al.), 11 April, 1996 (11.04.96), Claims; page 14, line 24 to page 15, line 11	1-5
Y	JP, 1-123813, A (DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.), 16 May, 1989 (16.05.89), Claims; page 4, upper right column, line 14 to lower left column, line 19 (Family: none)	1-5
A	JP, 9-267034, A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 14 October, 1997 (14.10.97), Claims (Family: none)	1-5

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/04277

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁸ C08F290/06, C08F2/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁸ C08F290/06, C08F2/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1999年
 日本国公開実用新案公報 1971-1999年
 日本国登録実用新案公報 1994-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 53-126093, A (日本エクスラン工業株式会社) 2. 11月. 1978 (02. 11. 78), 特許請求の範囲, 第5頁右上欄16行-左下欄1行, 第6頁右下欄 12行-第7頁左上欄15行&US, 4200563, A	1-5
Y	JP, 36-20385, B1 (ファルプウエルケ、ヘキスト、ア クチエンゲゼルシャフト、フォルマルス、マイステール、ルチユウ ス、ウント、ブリュニング) 25. 10月. 1961 (25. 1 0. 61), 特許請求の範囲, 第1頁右欄6-18行, 第2頁右欄 40行-第3頁左欄8行 (ファミリーなし)	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 11. 99

国際調査報告の発送日

16.11.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原 賢一

印

4 J

9062

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 50-92985, A (旭化成工業株式会社) 24. 7月. 1975 (24. 07. 75), 特許請求の範囲, 第2頁右下欄11行-第3頁左上欄23行, 第3 頁右下欄7行-第4頁左下欄1行 (ファミリーなし)	1-5
A	J P, 48-42473, B1 (三菱レイヨン株式会社) 12. 12月. 1973 (12. 12. 73), 特許請求の範囲, 第3頁右欄3-16行	1-5
Y	WO, 96/10594, A (ゼオンライズ株式会社 外1名) 11. 4月. 1996 (11. 04. 96), 特許請求の範囲, 第14頁24行-第15頁11行	1-5
Y	J P, 1-123813, A (第一工業製薬株式会社) 16. 5月. 1989 (16. 05. 89), 特許請求の範囲, 第4頁右上欄14行-左下欄19行 (ファミリー なし)	1-5
A	J P, 9-267034, A (東洋インキ製造株式会社) 14. 10月. 1997 (14. 10. 97), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5

<p>2001-265706/27 KAO CORP 1999.08.06 1999-JP04277(+1999WO-JP04277) (2001.02.15) C08F 290/06, 2/00</p>	<p>A14 L02 KAOS 1999.08.06 *WO 200110920-A1 1999.08.06 1999-JP04277(+1999WO-JP04277) (2001.02.15) C08F 290/06, 2/00</p>	<p>A(1-D10, 4-F6E, 10-B1, 12-R1A) L(2-C8)</p> <p>the unreacted (meth)acrylic acid is distilled off so as to obtain an esterification product containing a (meth)acrylic ester and the residual unreacted (meth)acrylic acid. In step (2), the copolymerization of the (meth)acrylic ester and the unreacted (meth)acrylic acid is carried out in the pH range of 1.5 - 3.5.</p> <p><u>USE</u> The (meth)acrylic acid polymer is suitable for use as a cement dispersant of stable quality for cement paste, mortar, concrete, etc.</p> <p><u>ADVANTAGE</u> The (meth)acrylic acid polymer improves the dispersibility of cement particles for water-hardening compositions such as cement paste, mortar, concrete etc..</p> <p><u>EXAMPLE</u> (Meth)acrylic acid was added to a mixture of polyethyleneglycolmonomethyl ether (1000 pts wt), hydroquinone (3 pts wt), p-toluenesulfonic acid (32 pts wt) while flowing air and WO 200110920-A+</p>	<p>(Meth)acrylic acid polymer for use as a cement dispersant is produced by esterifying a (meth)acrylic acid and a polyalkylene glycol monoalkyl ether and copolymerizing a (meth)acrylic ester and the unreacted (meth)acrylic acid (Jpn) C2001-080344 N(CN JP US) R(AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE) Addnl. Data: SHIBATA K, MINOU H, SATO H, UKENA T, KONO Y</p> <p><u>NOVELTY</u> A process for producing a (meth)acrylic acid polymer comprises (1) esterifying a (meth)acrylic acid and a polyalkylene glycol monoalkyl ether and (2) copolymerizing a (meth)acrylic ester and the unreacted (meth)acrylic acid.</p> <p><u>DETAILED DESCRIPTION</u> In step (1), the esterification of the (meth)acrylic acid and the polyalkylene glycol monoalkyl ether, in a mole ratio of 5/1 - 50/1, is carried out in the presence of an acid catalyst and a polymerization initiator. After the acid catalyst is subsequently deactivated with alkali,</p>
--	---	--	---

17a

THIS PAGE BLANK (USPTO)

nitrogen (N₂) and decreasing the pressure so as to start the reaction and carrying out the reaction at 110°C under a pressure of 26.7 kPa for 6 hr. The reaction was terminated by adding a 48% Na(OH) solution. The unreacted (meth)acrylic acid was removed by distillation so as to obtain the esterification product (A)-1, which comprised (meth)acrylate ester (91.2 wt%), unreacted polyethyleneglycolmonomethyl ether (2.8 wt%), a polymerization inhibitor (0.3 wt%), p-toluenesulfonate-Na as the catalyst (3.4 wt%) and (meth)acrylic acid (2.3 wt%).

A solution comprising the esterification product (A)-1 (600 pts wt), (meth)acrylic acid (21 pts wt), a phosphate chelating agent diquest (0.7 pts wt), 85% H₃PO₄ (5 pts wt) and water (H₂O) (400 pts wt), and a solution containing 2-mercaptoethanol (3 pts wt) and 15% ammonium persulfate were dropwise mixed and aged for 1 hour. The mixture was neutralized with a 48% sodium hydroxide (NaOH) solution (30 pts wt) and then a 35% hydrogen peroxide (H₂O₂) solution was dropwise added at 90°C and aged so as to obtain (meth)acrylic copolymers. The obtained polymer was added to cement and water and mixed. The mixture exhibited excellent dispersibility (paste flow value = 240 - 260 mm).

Polymers - Preferred Process: The desired monomer ratio for conducting the copolymerization in step (2) is achieved by removing the unreacted (meth)acrylic acid in step (1) and adding monomers copolymerizable with (meth)acrylic ester and/or (meth)acrylic acid in step (2). The copolymerizable monomer is (meth)acrylic acid, (meth)acrylate methyl or ethoxypolyethylene glycolmono(meth)acrylate. In step (2), an acid is added to adjust the pH to 1.5 - 3.5, and the acid is preferably phosphoric acid (H₃PO₄). (24pp 1721DwgNo.0/0)

TECHNOLOGY FOCUS

|WO 200110920-A